

Электронный парамагнитный резонанс ионов Gd^{3+} в порошках нанокристаллов $LaF_3:Gd^{3+}$

А. М. Газизулина, Е. М. Алакшин, Э. И. Байбеков, Р. Р. Газизулин, М. Ю. Захаров, А. В. Клочков, С. Л. Кораблева, М. С. Тагиров¹⁾

Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 30 декабря 2013 г.

Сообщается о наблюдении электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ионов Gd^{3+} в наноразмерных порошках фторидов редких земель $LaF_3:Gd^{3+}$. Измерения проведены в монокристалле, микро- и наноразмерных порошках при комнатной температуре. Получены спектры ЭПР и параметры спинового гамильтониана ионов Gd^{3+} . Обнаружено качественное различие спектров в нано- и микропорошках, обусловленное ростом разброса параметров кристаллического поля с уменьшением размера частиц. Установлена связь между размером монокристаллических доменов и временем гидротермальной обработки.

DOI: 10.7868/S0370274X14030084

Объектами исследования настоящей работы являются трифторидные редкоземельные наноразмерные порошки LaF_3 , активированные ионами Gd^{3+} . Как известно, ионы Gd^{3+} в состояниях нижнего мультиплета $^3S_{7/2}$ не имеют орбитального момента. Следовательно, время спин-решеточной релаксации этих состояний является достаточно длинным для того, чтобы сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) наблюдался при комнатной температуре. Это обуславливает перспективность использования соединений гадолиния в качестве контрастных агентов в магниторезонансной томографии (МРТ) [1–3]. В настоящее время идет активный поиск контрастных агентов на основе редкоземельных ионов с оптимальными структурными и физико-химическими свойствами, позволяющими достичь максимальной контрастности изображения МРТ [2, 4].

Одним из наиболее простых способов синтеза наноразмерных порошков является метод осаждения из коллоидных растворов. В процессе синтеза при помощи гидротермальной обработки (ГТО) удается контролировать структуру и размеры получившихся частиц, варьируя температуру и время обработки [5]. Для этого коллоидный раствор с наночастицами помещается в микроволновую печь (мощность излучения ~ 650 Вт, время обработки τ варьируется от 20 мин до нескольких часов). Недавно была апробирована методика изменения размеров наночастиц изоструктурных соединений (трифторида празеодима PrF_3) за счет изменения времени ГТО [6, 7]. С уве-

личением τ наблюдались рост размеров наночастиц и упорядочение их кристаллической структуры. Отметим еще два интересных эффекта, напрямую связанных со спецификой структуры наночастиц PrF_3 . При помощи электронной микроскопии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в нанопорошках PrF_3 были обнаружены кластеры воды [8]. Для нанопорошков PrF_3 в контакте с жидким гелием-3 выявлена корреляция параметров ядерной магнитной релаксации 3He и размеров наночастиц [9].

В данной работе представлено спектральное исследование серии образцов LaF_3 с содержанием 0.5% примеси ионов Gd^{3+} . Монокристалл был выращен методом Бриджмена–Стокбаргера. Микропорошок получался раскалыванием монокристалла в сапфировой ступке и последующим просеиванием через сито. Размер полученных частиц составлял 10–45 мкм. Нанопорошки синтезировались методом осаждения из коллоидных растворов и подвергались ГТО. Допирование трифторида лантана гадолинием было произведено следующим образом. В растворенный в азотной кислоте оксид лантана (99%) добавлялся оксид гадолиния (0.5%). Полученный раствор тщательно перемешивался. Далее синтез производился вышеописанным методом [5]. Всего было синтезировано четыре образца наноразмерных порошков с разными τ : #1 ($\tau = 0$ мин), #2 ($\tau = 20$ мин), #3 ($\tau = 40$ мин) и #4 ($\tau = 420$ мин). Рентгеноструктурный анализ идентифицировал образцы как LaF_3 . Измерения спектров ЭПР проводились с помощью спектрометра Bruker ESP-300 в X-band диапазоне (9.6 ГГц) при температуре 300 К. Результаты измерений представлены на рис. 1–5.

¹⁾e-mail: murat.tagirov@kpfu.ru

Параметры кристаллического поля B_p^k (в 10^{-4} см^{-1}) и изотропный g -фактор эффективного спинового гамильтониана основного состояния иона Gd^{3+} в кристалле LaF_3 , а также полуширина линий ЭПР Δ_i *) в различных образцах

Образец	B_2^0	B_2^2	B_4^0	B_4^2	B_4^4	B_4^{-2}	g	Δ_1 , Гс	Δ_2 , Гс
Монокристалл, микропорошок								21	21
Нанопорошки # 1-3	79	9.5	0.083	-0.41	0.70	0.33	1.99	100	200
Нанопорошок # 4								80	140

*) Индексы "1" и "2" относятся к центральной линии (переходы $-1/2 \leftrightarrow 1/2$) и к переходам $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, соответственно.

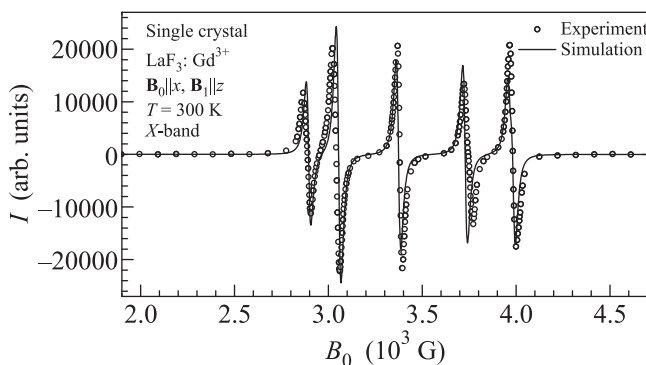


Рис. 1. Спектр ЭПР ионов Gd^{3+} в монокристалле $\text{LaF}_3:\text{Gd}^{3+}$ ($\mathbf{B}_0 \parallel x$ и $\mathbf{B}_1 \parallel z$)

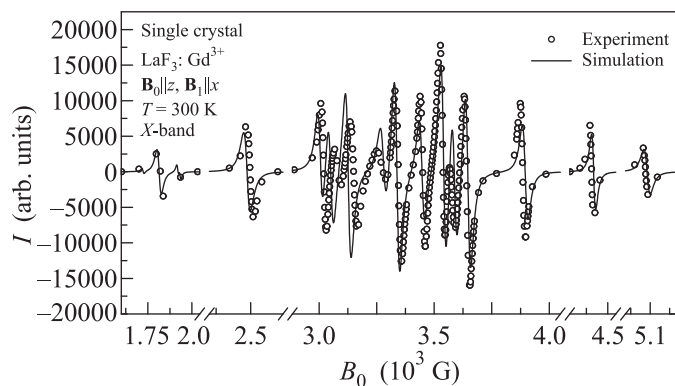


Рис. 2. Спектр ЭПР ионов Gd^{3+} в монокристалле $\text{LaF}_3:\text{Gd}^{3+}$ ($\mathbf{B}_0 \parallel z$ и $\mathbf{B}_1 \parallel x$)

Для интерпретации полученных спектров запишем спиновый гамильтониан основного состояния $^8S_{7/2}$ иона Gd^{3+} , помещенного в магнитное поле с индукцией $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1 \cos(\omega t)$:

$$H = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + \sum_{p=2,4,6} B_p^k O_p^k, \quad (1)$$

$$k = -p, \dots, p$$

где в качестве подгрупповых параметров выступают изотропный g -фактор и параметры B_p^k кристаллического поля (КП), O_p^k – операторы Стивенса [10], μ_B – магнетон Бора. В расчетах использовалась система координат из работы [11]: ось x выбиралась вдоль оси c регулярного кристалла LaF_3 , а ось z совпадала с осью a . Из литературы известно несколько наборов параметров КП, близких друг к другу и хорошо описывающих спектры ЭПР для ориентаций $\mathbf{B}_0 \parallel x$ и $\mathbf{B}_0 \parallel z$ [11, 12]. Предполагается, что локальная симметрия окружения примесного иона Gd^{3+} , замещающего ион La^{3+} , является орторомбической и имеется три типа неэквивалентных центров замещения [12]. Последнее обстоятельство обуславливает наличие дополнительных линий в спектре на рис. 2.

Однако, как следует из наших расчетов с использованием комбинаций параметров из работ [11, 12], согласие со спектром микропорошка (рис. 3), содержащего вклады всевозможных ориентаций век-

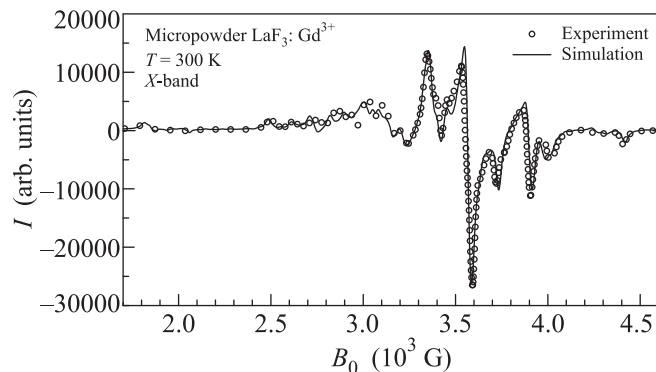


Рис. 3. Спектр ЭПР ионов Gd^{3+} в микропорошке $\text{LaF}_3:\text{Gd}^{3+}$

тора \mathbf{B}_0 по отношению к кристаллографическим осям, оказывается неудовлетворительным. С целью улучшения данного согласия нами был выполнен самостоятельный подбор параметров B_p^k и g , результаты которого представлены в таблице. В наших расчетах мы отталкивались от параметров, полученных в работе [13], где рассматривались в том числе и спектры для ориентаций \mathbf{B}_0 в плоскостях (xy) и (yz) . Как и в этой работе, оказалось, что включение в расчет параметров B_p^k не улучшает согласия с измеренными спектрами. Поэтому они были при-

няты равными нулю. Примечательно, что параметр $B_4^{-2} = 0.33 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, характеризующий локальную симметрию ниже орторомбической, отличается от нуля: попытки описания мелких деталей спектра микропорошка без учета этого вклада не увенчались успехом. Вместе с тем полученный набор параметров хорошо описывает и спектры регулярного кристалла при ориентациях $\mathbf{B}_0 \parallel x$ (рис. 1) и $\mathbf{B}_0 \parallel z$ (рис. 2).

Форма линий спектра ЭПР близка к лоренцевой. Вопрос о том, почему именно к лоренцевой, составляет предмет специальных исследований. Для регулярного кристалла и микропорошка полуширина всех линий оказалась одинаковой и равной 21 Гс (здесь и далее имеется в виду полуширина интегральной кривой поглощения). По-видимому, основной вклад в ширину линий в этих образцах обусловлен суперсверхтонким взаимодействием ионов гадолиния с окружающими ионами фтора из кристаллической решетки LaF_3 . В нанопорошках в связи с уменьшением размеров частиц до десятков нм величина КП, действующего на примесный центр, зависит от формы и размеров частицы и близости ее границ. Возникает разброс параметров B_p^k около их равновесных значений из таблицы и, как следствие, разброс расщеплений уровней энергии основного состояния ионов Gd^{3+} . Это приводит к росту полуширины линий ЭПР, причем различному для центральной линии (переходы $-1/2 \leftrightarrow 1/2$) и всех остальных линий спектра. Действительно, как следует из теоретических соображений, в первом порядке теории возмущений КП вызывает одинаковый сдвиг энергии состояний с проекциями спина M и $-M$ на направление поля \mathbf{B}_0 :

$$\begin{aligned} \delta E_M^{(1)} &= \\ &= \left\langle M \left| \sum_{pk} B_p^k O_p^k \right| M \right\rangle = \left\langle -M \left| \sum_{pk} B_p^k O_p^k \right| -M \right\rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

Следовательно, изменение энергии перехода $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ за счет влияния КП по сравнению с его значением $g\mu_B B$ для свободного иона идет только в следующем порядке и значительно меньше по абсолютной величине. Меньшим будет и разброс этих энергий за счет случайных сдвигов параметров B_k^p в нанокристаллах. Для них уместно ввести две величины, Δ_1 и Δ_2 , характеризующие полуширину центральной линии и переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, расположенных близко к центральной части спектра. При этом $\Delta_1 < \Delta_2$. Указанные две величины являлись единственными подгоночными параметрами в расчетах спектров наноразмерных порошков (образцы #1–4). В рамках данной простой модели не удалось обнаружить суще-

ственного различия между спектрами ЭПР образцов #1 (в отсутствие ГТО, рис. 4), #2 и #3, где полуши-

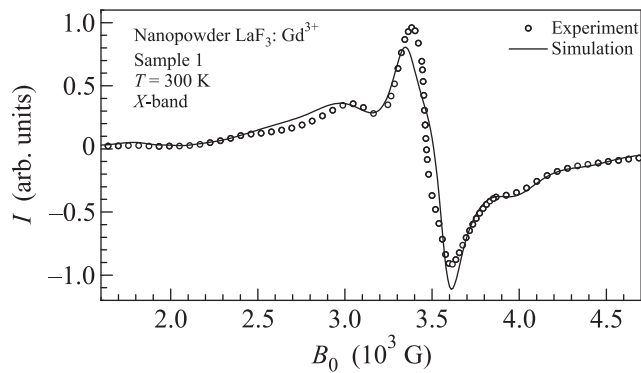


Рис. 4. Спектр ЭПР ионов Gd^{3+} в нанопорошке $LaF_3:Gd^{3+}$ (образец #1)

рины Δ_1 и Δ_2 в 5–10 раз превышают аналогичные значения для монокристалла. В спектре образца #4 с максимальным τ появляются дополнительные детали (рис. 5), что связано с некоторым уменьшением

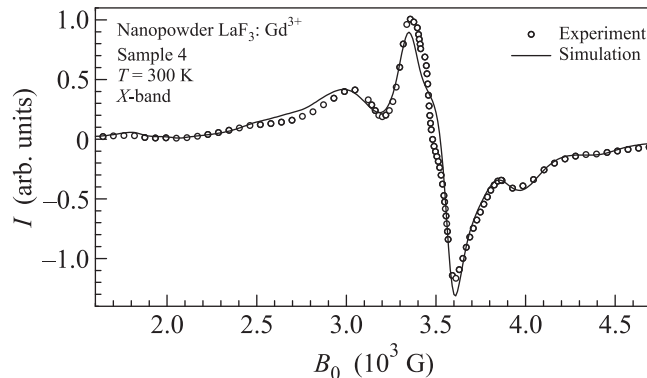


Рис. 5. Спектр ЭПР ионов Gd^{3+} в нанопорошке $LaF_3:Gd^{3+}$ (образец #4)

Δ_1 и Δ_2 (до 4–7 значений полуширины в монокристалле).

Очевидно, что Δ_1 и Δ_2 напрямую зависят от размеров наночастиц. Параметры кристаллического поля в рамках модели точечных зарядов представляют собой следующую сумму [14]:

$$B_k^p = A_p^k \langle r^p \rangle K_p \gamma_p, \quad (3)$$

где $\langle r^p \rangle$ – среднее значение p -й степени радиуса орбиты электрона в основном состоянии иона Gd^{3+} , K_p – приведенный матричный элемент, γ_p – экранирующий множитель. Параметры A_p^k представляют собой

следующую сумму по координатам \mathbf{r}_i всех лигандов с зарядами q_i из кристаллической решетки LaF_3 :

$$A_p^k = \sum_i q_i \frac{Z_p^k(r_i)}{r_i^{p+1}}, \quad (4)$$

где Z_p^k – сферические гармоники [15]. Для регулярно кристалла суммирование по i может быть распространено на бесконечно протяженную кристаллическую решетку. Для нанокристалла же с поперечником R оно ограничено некоторым предельным значением r_i . Для данного иона Gd^{3+} , занимающего определенное положение в нанокристалле,

$$A_p^{k(\text{nano})} = A_p^{k(\text{mono})} - \delta A_p^k. \quad (5)$$

Сдвиг δA_p^k от значения для монокристалла обусловлен вкладами от лигандов, находящихся на расстояниях порядка R и более. Выше использована модель точечных зарядов, адекватно описывающая вклад в энергию КП от лигандов на расстоянии, превышающем размер нескольких элементарных ячеек. Ниже мы ограничимся лишь качественными рассуждениями [16]. Усреднение по различным позициям примесного центра в наночастице даст $\langle \delta A_p^k \rangle = 0$. Следовательно, спектры ЭПР нанопорошков могут быть описаны тем же набором параметров B_p^k , что и спектры монокристаллов. Мы пренебрегаем деформацией структуры нанокристалла и соответствующим изменением параметров КП как эффектом более высокого порядка для размеров частиц $R \geq 20$ нм. Уширение линий спектра связано с наличием дисперсии параметра δA_p^k . Наибольший вклад в КП привносит параметр B_2^0 (см. таблицу). Полуширина линии вследствие разброса B_2^0 оказывается обратно пропорциональной R [16]. Оценки отношения размеров наночастиц в образцах #1 и #4, сделанные на основе полученных полуширин Δ_1 и Δ_2 (за вычетом их значений в монокристалле), дают $R_1/R_4 = 1.3-1.5$. Это отношение оказывается очень близким к соответствующему значению в изоструктурном кристалле PrF_3 , полученному средствами электронной микроскопии [6] ($39 \text{ нм}/27 \text{ нм} = 1.44$).

Проведенное исследование убедительно показывает, что метод гидротермальной обработки может быть с успехом использован для получения нанокристаллических порошков с варьируемым в небольших пределах размером частиц. Размеры и регулярность структуры таких частиц могут быть определены как напрямую (методами электронной микроскопии), так и косвенно (при помощи оценок параметров кристаллического поля и их разброса). Хорошее согласие расчетов с измеренными спектрами ЭПР

ионов Gd^{3+} в $\text{LaF}_3:\text{Gd}^{3+}$ свидетельствует об адекватности использованной модели спинового гамильтониана и полученных параметров кристаллического поля. Измерения, выполненные при комнатной температуре, указывают на возможность использования нанопорошка $\text{LaF}_3:\text{Gd}^{3+}$ в качестве контрастного агента в магниторезонансной томографии.

Авторы статьи благодарны В.А. Ацаркину за обсуждение результатов и ценные замечания. Э. И. Б. благодарит фонд Д.Б. Зимина “Династия” за финансовую поддержку. Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ # 12-02-00372-а.

1. J. Bridot, A. Faure, S. Laurent, C. Riviere, C. Billotey, M. Janier, V. Jossierand, J. Coll, L. Elst, R. Muller, S. Roux, P. Perriat, and O. Tillement, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5076 (2007).
2. J.S. Ananta, B. Godin, R. Sethiet, L. Moriggi, X. Liu, R. Serda, R. Krishnamurthy, R. Muthupillai, R. Bolskar, L. Helm, M. Ferrari, L. Wilson, and P. Decuzzi, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 815 (2010).
3. G. Liang, J. Ronald, Y. Chen, P. Pandit, M. Ma, B. Rutt, and J. Rao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6283 (2011).
4. C. Bouzigues, T. Gacoin, and A. Alexandrou, *ACS Nano* **5**, 8488 (2011).
5. L. Ma, W. Chen, Y. Zheng, J. Zhao, and Z. Xu, *Materials Lett.* **61**, 2765 (2007).
6. E. M. Alakshin, B. M. Gabidullin, A. T. Gubaidullin, A. V. Klochkov, S. L. Korableva, M. A. Neklyudova, A. M. Sabitova, and M. S. Tagirov, arXiv:1104.0208 (2011).
7. E. M. Alakshin, R. R. Gazizulin, A. V. Egorov, A. V. Klochkov, S. L. Korableva, V. V. Kuzmin, A. S. Nizamutdinov, M. S. Tagirov, K. Kono, A. Nakao, and A. T. Gubaidullin, *J. Low Temp. Phys.* **162**, 645 (2011).
8. E. M. Alakshin, D. S. Blokhin, A. M. Sabitova, A. V. Klochkov, V. V. Klochkov, K. Kono, S. L. Korableva, and M. S. Tagirov, *JETP Lett.* **96**, 181 (2012).
9. E. M. Alakshin, R. R. Gazizulin, A. V. Klochkov, S. L. Korableva, V. V. Kuzmin, A. M. Sabitova, T. R. Safin, K. R. Safiullin, and M. S. Tagirov, *JETP Lett.* **97**, 579 (2013).
10. K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 209 (1952).
11. V. K. Sharma, *J. Chem. Phys.* **54**, 496 (1971).
12. D. A. Jones, J. M. Baker, and D. F. D. Pope, *Proc. Phys. Soc.* **74**, 249 (1959).
13. S. K. Misra, P. Mikolajczak, and S. Korczak, *J. Chem. Phys.* **74**, 922 (1981).
14. N. R. Lewis and S. K. Misra, *Phys. Rev. B* **27**, 3425 (1983).
15. N. R. Lewis and S. K. Misra, *Phys. Rev. B* **25**, 5421 (1982).
16. E. I. Baibekov, to be published.